N° Enregistrement
au C.N.R.S.
AO 5795

ARTICLE PRINCIPAL RECOUVRANT EN PARTIE LA THESE

PRESENTEE EN VUE DE L'OBTENTION DU GRADE DE

DOCTEUR ES SCIENCES A LA FACULTE DES SCIENCES DE PARIS

par

Mme Chantal CACHET

Sujet de la thèse : Contribution à l'étude de la cinétique d'adsorption sur une électrode à goutte de mercure tombante.

Soutenue le 21 Mai 1971

devant le jury composé de

R. FREYMANN Président
R. VICHNIEWSKY
I. EPELBOIN
J.C. LESTRADE

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Extrait du *Journal de Chimie Physique*, 1971, 68 n° 5 p. 743.

N° 103. — MÉTHODE DE DÉTERMINATION ABSOLUE DE TENSION SUPERFICIELLE A PARTIR DE LA MASSE ET DU PROFIL D'UNE GOUTTE FORMÉE A L'EXTRÉMITÉ D'UN CAPILLAIRE,

par Jean-Pierre Badiali, M^me^ Chantal Cachet (*), Hubert Cachet et Jean-Claude Lestrade.

(Groupe de Recherche du C.N.R.S. n° 4 « Physique des Liquides et Electrochimie » associé à la Faculté des Sciences de Paris, 9, quai Saint-Bernard, Paris, 5e.)

(*Manuscrit reçu le* 2.2.71.) (**)

SOMMAIRE

Les auteurs proposent une relation rigoureuse entre la tension superficielle σ et la masse d'une goutte formée à l'extrémité d'un capillaire. L'établissement de cette relation conduit par ailleurs à une méthode de détermination absolue de σ où l'information principale provient d'une mesure de masse, le relevé du profil n'intervenant que dans un terme correctif.

SUMMARY

The authors give a rigourous relation between the surface tension σ and the mass of a drop grown at the end of a capillary. Furthermore, the setting up of this relation leads to an absolute measurement method of σ. In this method, the main information comes from a mass measurement, the profile being used only in the calculation of a corrective term.

A notre connaissance, il n'a jamais été proposé de relation rigoureuse entre la tension superficielle et la masse d'une goutte formée à l'extrémité d'un capillaire. Partant de la définition de la tension superficielle, nous proposons ici une relation intégro-différentielle vérifiée par le profil d'une goutte, à partir de laquelle on peut, d'une part, trouver la relation cherchée entre masse et tension superficielle, d'autre part, proposer une méthode de détermination absolue de σ.

I. — Introduction de la tension superficielle.

Pour décrire la transition entre deux fluides homogènes, il n'est pas nécessaire en principe d'introduire des grandeurs physiques nouvelles. Par exemple, si (s) est une surface fermée entourant la zone de transition, on peut lui appliquer la relation générale définissant le tenseur de pression $\overline{\overline{p}}$:

$$\frac{\overrightarrow{dP}}{dt} = \int_{(s)} \overline{\overline{p}}.\overrightarrow{ds}. \qquad (1)$$

où $\overrightarrow{dP}/dt$ représente la variation de l'impulsion du système limité par (s) [voir par exemple (1)]. La quantité $\overrightarrow{dP}/dt$ résulte d'une part des échanges à travers la surface, d'autre part des forces extérieures comme celles dues au champ de gravitation ou au champ électrique. Il est habituel de faire apparaître dans l'expression du tenseur de pression un scalaire p appelé « pression hydrostatique ». D'une façon générale, la quantité p définie à partir de (1) sera différente des pressions hydrostatiques p_1 et p_2 existant au sein de chacune des phases homogènes.

On peut aussi chercher à décrire la zone de transition sans introduire d'autres pressions que p_1 et p_2. Cette description fait apparaître nécessairement une surface géométrique de séparation (S), de part et d'autre de laquelle il existe une discontinuité de pression $p_2 - p_1$. L'équilibre mécanique de cette surface implique l'introduction *a priori* de forces *fictives*. Pour caractériser ces forces de la façon la plus simple possible, on peut par exemple n'introduire qu'un seul paramètre, indépendant du point considéré sur la surface, que l'on appelle « tension superficielle σ ». La surface de séparation (S) est alors uniformément tendue (2).

Adoptant ce point de vue, écrivons la condition d'équilibre mécanique d'une surface de révolution d'axe parallèle à un vecteur unitaire $\vec{v}$ (fig. 1). Considérons deux plans, perpendiculaires à $\vec{v}$, de

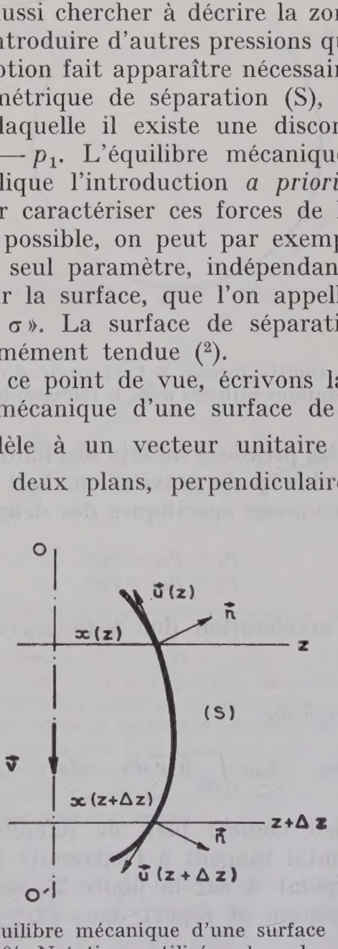

Fig. 1. — Équilibre mécanique d'une surface de révolution (S), d'axe 00'. Notations utilisées dans le paragraphe I.

(*) Ce travail fait partie de la thèse de Doctorat d'État de M^me^ C. Cachet.

(**) Accepté le 10.2.71.

cote z et $z + \Delta z$. Soient $\vec{u}(z)$ et $\vec{u}(z + \Delta z)$ des vecteurs unitaires tangents à une même méridienne aux points où elle coupe les plans précédents, $x(z)$ et $x(z + \Delta z)$ les distances de ces points à l'axe. Les orientations de $\vec{u}(z)$ et $\vec{u}(z + \Delta z)$ sont telles que la surface (S) soit uniformément tendue. Si $\vec{n}$ est un vecteur unitaire perpendiculaire en tout point à la surface (S), limitée par les plans z et $z + \Delta z$, la tension superficielle σ est définie par :

$$\vec{v}(2\pi x(z)\vec{u}(z)\sigma + 2\pi x(z + \Delta z)\vec{u}(z + \Delta z)\sigma) = \int_{(S)} \vec{n}(p_1 - p_2)\vec{v}\, dS. \quad (2)$$

II. — Application à une électrode à goutte.

Appliquons la relation (2) au problème d'une goutte d'un liquide 1 formée dans un liquide 2 à l'extrémité inférieure d'un capillaire vertical, cylindrique, de section circulaire (fig. 2). Nous supposerons que les pressions au sein des fluides ne varient qu'avec le champ de gravitation. Soit en appelant ρ_1 et ρ_2 les masses spécifiques des deux liquides :

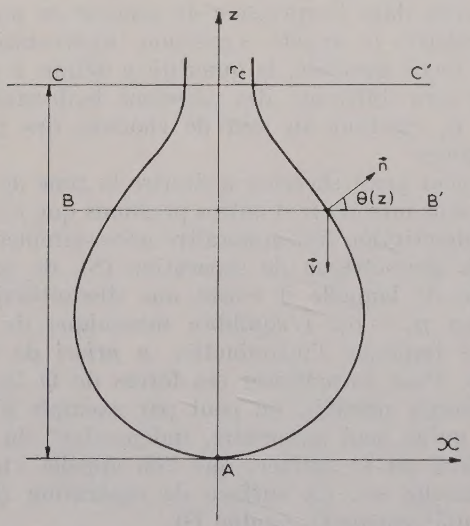

Fig. 2. — Goutte formée à l'extrémité d'un capillaire. Notations utilisées dans le paragraphe II.

$$p_1 = p_{10} - \rho_1 g z$$
$$p_2 = p_{20} - \rho_2 g z$$

où g est l'accélération due à la gravité. On peut alors écrire :

$$\int_{(S)} \vec{n}(p_1 - p_2)\vec{v} \,.\, dS = (p_{10} - p_{20}) \int_{(S)} \vec{n} \,.\, \vec{v}\, dS - g(\rho_1 - \rho_2) \int_{(S)} \vec{n} \,.\, \vec{v} z\, dS.$$

Si on choisit comme plan de référence $z = 0$ le plan horizontal tangent à l'extrémité inférieure de la goutte (point A sur la figure 2), on peut écrire après intégration et report dans (2) :

$$2\pi\sigma x \cos \theta(z) = (p_{10} - p_{20})\pi x^2 + g(\rho_1 - \rho_2)[V(z) - \pi x^2 z] \quad (3)$$

où $\theta(z)$ est l'angle de la normale avec l'horizontale. $V(z)$ est le volume de la portion de goutte située au-dessous du plan BB' de cote z. Pour expliciter le terme constant $p_{10} - p_{20}$, faisons tendre z vers zéro. La surface de la goutte se confond localement, au point A, à sa sphère osculatrice de rayon R. A la limite, on a :

$$p_{10} - p_{20} = \frac{2\sigma}{R}.$$

Cette équation aurait pu également être écrite *a priori* à partir de l'équation de LAPLACE (2), car $p_{10} - p_{20}$ n'est autre que la différence des pressions hydrostatiques à l'extrémité inférieure A de la goutte. Nous sommes arrivés ici à cette équation locale en partant d'une mise en équation intégrale du problème. L'équation (3) s'écrit alors, pour toute cote z :

$$2\pi x\sigma \cos \theta(z) = P(z) + \pi x^2 \left[\frac{2\sigma}{R} - g(\rho_1 - \rho_2)z\right] \quad (4)$$

où $P(z)$ est le poids apparent de la portion de goutte en dessous de la cote z, compte tenu de la poussée d'ARCHIMÈDE. Dans le cas particulier du plan CC' de cote $z = h$ contenant la base du capillaire de rayon r_c, l'équation (4) devient :

$$2\pi r_c \,.\, \sigma = P + \pi r_c^2 \left(\frac{2\sigma}{R} - g(\rho_1 - \rho_2) \,.\, h\right) \quad (5)$$

où P est alors le poids apparent total de la goutte immergée.

L'équation intégro-différentielle (4) de la méridienne, à notre connaissance, n'a jamais été proposée dans la littérature. Les méthodes de détermination de la tension superficielle ne faisant intervenir que le profil de la goutte utilisent en effet une équation locale, déduite directement de l'équation de LAPLACE [par exemple (3, 4, 5, 6)]. Parallèlement, des tentatives ont été faites pour relier la tension superficielle à des mesures de poids. Dans tous ces travaux, comme PARSONS l'a déjà remarqué (7), il est fait usage de formules approchées. La plus ancienne est la relation dite de TATE, que l'on peut déduire de (5) en négligeant le second terme du deuxième membre. Les valeurs de tension superficielle calculées de cette façon diffèrent de plusieurs % de celles déterminées par d'autres techniques, comme celle de l'électromètre de LIPPMANN. Ainsi CORBUSIER et GIERST ont utilisé cette relation en corrigeant le poids (8). Une autre formule approchée, d'un usage courant, s'obtient en introduisant dans la loi de TATE un terme correctif lié aux « forces de courbure ». Ce terme est calculé en supposant la goutte sphérique, de rayon R_s [voir par exemple (9)]. Cette relation s'écrit :

$$2\pi r_c\sigma = P + \pi r_c^2 \,.\, \frac{2\sigma}{R_S}. \quad (6)$$

La relation (4) que nous avons établie diffère fondamentalement de (6) par l'introduction de deux paramètres caractérisant la géométrie de la goutte : sa hauteur h et le rayon de courbure R à sa base. Ces deux paramètres sont susceptibles d'une détermination expérimentale.

III. — Méthode de détermination absolue de σ.

On peut écrire (4) sous la forme :

$$Y = \frac{1}{R} + \frac{g(\rho_1 - \rho_2)}{2\pi\sigma} \cdot X \tag{7}$$

où

$$X = V(z)/x^2 - \pi z$$
$$Y = \cos \theta(z)/x$$

La connaissance de X et Y en tout point de la méridienne permet de tracer la droite Y en fonction de X dont les paramètres fournissent R et σ. Ceci peut constituer une nouvelle méthode d'exploitation du profil d'une goutte, mais on sait que l'équation différentielle qui se déduit de la loi de Laplace permet d'arriver au même résultat. La relation (7) présente seulement l'avantage d'une plus grande simplicité, particulièrement appréciable pour une discussion des erreurs par les méthodes statistiques.

L'intérêt majeur de la relation intégro-différentielle (4) est qu'elle permet de combiner les mesures de poids et les déterminations de profil pour obtenir la tension superficielle de manière absolue. Il suffit pour cela de remarquer qu'une valeur particulière du couple (X, Y) se déduit des mesures de poids [cf. relation (5)]. On réunit alors l'avantage d'une méthode absolue et d'une méthode sensible comme nous le verrons en discutant un exemple expérimental.

IV. — Exemple de résultats expérimentaux.

Des mesures ont été effectuées avec une goutte de mercure tombante, dans une solution normale de chlorure de potassium à 25 ± 0,2 °C. Les détails expérimentaux, en particulier le polarographe utilisé, sont les mêmes que ceux décrits dans les travaux antérieurs ([10, 11]). Le rayon r_c du capillaire, égal à 35,4 ± 0,15 μm, a été déterminé optiquement par comparaison avec un micromètre. Les masses sont obtenues par pesées de 50 gouttes à 0,1 mg près. On a filmé la chute des gouttes à la cadence de 80 images par seconde; le profil est relevé sur la dernière image précédant la chute d'une goutte. La figure 3 montre que celle-ci se détache complètement, juste au niveau de l'orifice du capillaire. Le débit de mercure, de l'ordre de 1,2 mg/s, est assez faible pour ne pas introduire d'erreur appréciable sur la détermination du profil. Par ailleurs, avec cet ordre de grandeur du débit, nous négligerons, comme il est usuel de le faire, tout effet dynamique.

L'erreur sur la position des points de la méridienne est estimée à une dizaine de microns. La hauteur h de la goutte est connue à environ 50 μm près. Le volume $V(z)$ a été calculé à partir de la méridienne en assimilant celle-ci à une série de cercles centrés sur l'axe entre deux cotes successives distantes de 50 μm. La valeur de $\cos \theta(z)$ en tout point est estimée en assimilant la méridienne à une série de cercles non centrés sur l'axe et passant par trois points de cotes équidistantes de

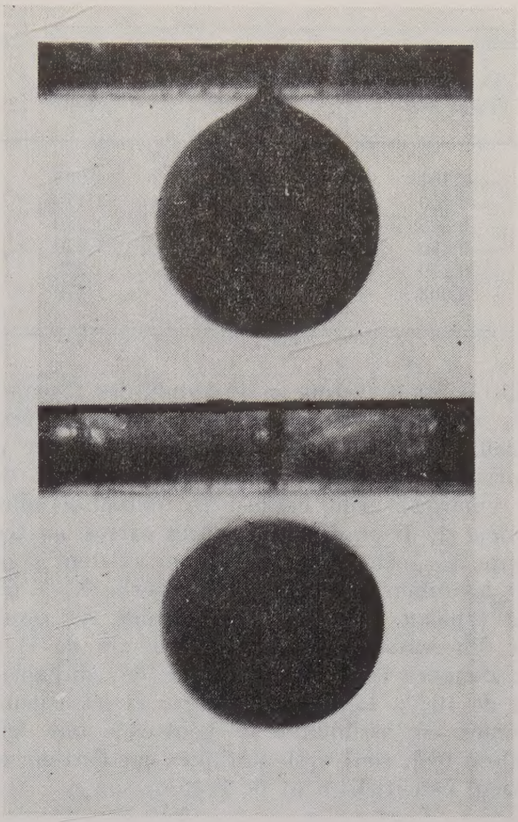

Fig. 3. — Images extraites d'un film montrant le détachement d'une goutte. L'intervalle de temps entre les deux photos est de 12,5 ms.

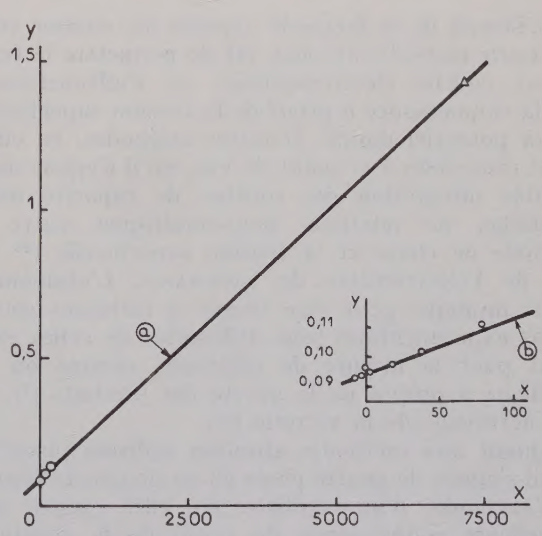

Fig. 4. — Droite $Y = 1/R + |g(\rho_1 - \rho_2)/2\pi\sigma|.X$ avec $X = V(z)/x^2 - \pi z$ et $Y = \cos \theta(z)/x$ en unités arbitraires; 0, points déduits du profil et Δ, point déduit de la masse, de h et r_c. En (*b*) on a agrandi la partie de la figure principale (*a*), correspondant à X voisin de zéro. Pour la clarté du dessin, on n'a représenté que la moitié environ des points déduits du profil. La droite, en (*b*) comme en (*a*), résulte d'un calcul de moindres carrés.

50 μm. Sur la figure 4, nous avons porté la droite X, Y obtenue au maximum électrocapillaire.

On voit sur cette figure que la valeur de R est donnée en pratique par les points résultant du

TABLEAU I

Potentiel (V/E.C.S.)	Masse (mg)	h (μm)	R (μm)	σ (ce travail) (dynes/cm)	σ (relation (6)) (dynes/cm)
— 1,701	6,078	1 090	461,2 ± 2,5	265,4 ± 0,6	267,4
— 1,200	8,327	1 170	505,0 ± 1,8	361,8 ± 0,6	363,4
— 0,805	9,459	1 250	529,8 ± 1,8	409,7 ± 0,8	412,6
— 0,530	9,781	1 270	537,5 ± 1,1	423,3 ± 0,5	425,2
— 0,200	9,298	1 220	527,8 ± 1,6	402,9 ± 0,6	404,7
— 0,008	8,429	1 170	507,7 ± 1,5	366,1 ± 0,6	367,7

profil. R étant connu, σ se déduit des mesures de poids et de la connaissance de h, qui intervient d'ailleurs assez peu pour qu'une erreur sur cette quantité ait peu d'influence sur la valeur de σ. Ces remarques sont confirmées quand on effectue le calcul de R et σ par moindres carrés, en tenant compte des fortes corrélations qui existent *a priori* entre les différents points de la courbe X, Y [12].

Le tableau I donne un ensemble de résultats pour différents potentiels. Les valeurs de R et σ sont données avec un intervalle de confiance au seuil de 10 %. Les écarts entre σ et les valeurs σ' obtenues en assimilant la goutte à une sphère [relation (6)], sont systématiques car l'erreur sur σ provient essentiellement de l'erreur sur r_c.

V. — Discussion.

L'intérêt de la méthode exposée ici, comme celui de toute méthode absolue, est de permettre le tracé d'une courbe électrocapillaire en s'affranchissant de la connaissance *a priori* de la tension superficielle à un potentiel donné. D'autres méthodes, en effet, sont criticables à ce point de vue, qu'il s'agisse de la double intégration des courbes de capacité différentielle, de relations semi-empiriques entre la période de chute et la tension superficielle [13, 14], ou de l'électromètre de LIPPMANN. L'étalonnage ainsi impliqué peut être faussé si certaines conditions expérimentales sont différentes de celles existant pour la mesure de référence, comme on l'a souligné à propos de la pureté des produits [7], ou du nettoyage de la verrerie [15].

Quant aux méthodes absolues utilisées jusqu'ici, qu'il s'agisse de goutte posée [6] ou de goutte formée à l'extrémité d'un capillaire [4], elles exigent une excellente connaissance du profil de la goutte si l'on désire une précision raisonnable sur la tension superficielle. Dans la méthode proposée ici, où l'on exploite simultanément une mesure de masse et un relevé de profil, l'information principale vient de la masse et le profil sert seulement à évaluer un terme correctif, lié à la forme de la goutte, qui s'écrit :

$$2\pi r_c \sigma[1/R - g(\rho_1 - \rho_2)h/\sigma]. \quad (8)$$

Dans les conditions habituelles, comme on peut le vérifier aisément à partir du tableau I, il représente moins de 10 % du poids apparent. Il en résulte que l'on peut obtenir σ avec la même précision que par les méthodes classiques, sans qu'il soit nécessaire de prendre autant de précautions dans le relevé du profil.

Par ailleurs, le terme correctif (8) est le même, avec un capillaire donné, pour toutes les solutions de même masse spécifique. C'est donc une fonction de σ qui pourra être déterminée dans les meilleures conditions expérimentales possibles pour un système donné. D'autre part, la méthode étant absolue, la précision est la même en tout point de la courbe électrocapillaire. Ce n'est pas le cas avec les méthodes nécessitant un étalonnage, pour lesquelles elle diminue au fur et à mesure qu'on s'éloigne de la valeur de référence [14].

BIBLIOGRAPHIE

(1) H. S. GREEN. — *The molecular theory of fluids*, North-Holland, Publishing Company Amsterdam 1952.
(2) R. DEFAY et I. PRIGOGINE. — *Tension superficielle et adsorption*, Desoer, Liège, 1951.
(3) G. GOUY. — *Ann. Phys.*, 1916, **6**, 5.
(4) V. I. MELIK-GAIKAZYAN, V. V. VORONCHIKHINA et E. A. ZAKHAROVA. — *Elektrokhimiya*, 1968, **4**, 1420.
(5) E. LEFEBVRE du PREY. — *Rev. Inst. Franç. du Pétrole*, 1969, **24**, 701.
(6) C. A. SMOLDERS et E. DUYVIS. — *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, 1961, **80**, 635.
(7) R. PARSONS. — *Modern aspects of Electrochemistry*, Butterworths scientific publications, London, 1954, p. 103.
(8) P. CORBUSIER et L. GIERST. — *Analytica Chim. Acta*, 1956, **15**, 254.
(9) G. SMITH. — *Trans. Faraday Soc.*, 1951, **47**, 63.
(10) C. CACHET, I. EPELBOIN, S. GRIMNES et J. C. LESTRADE. — *J. Chim. phys.*, 1968, **65**, 306.
(11) C. CACHET, I. EPELBOIN, J. C. LESTRADE et K. C. NARASIMHAM. — *Bull. Soc. chim.*, 1969, p. 1452.
(12) M. G. KENDALL et A. STUART. — *The advanced theory of statistics*, Griffin-Londres, 2e édition, 1967.
(13) R. G. BARRADAS et F. M. KIMMERLE. — *Canad. J. Chem.*, 1967, **45**, 109.
(14) E. VERDIER, R. GRAND et P. VANEL. — *J. Chim. phys.*, 1969, **66**, 376.
(15) V. I. MELIK-GAIKAZYAN, V. V. VORONCHIKHINA et E. A. ZAKHAROVA. — *Elektrokhimiya*, 1968, **4**, 479.

Imprimé avec le périodique *Journal de Chimie Physique*. —Dépôt légal 2e trimestre 1971. — N° 2392.

IMPRIMERIE DURAND — 28-LUISANT. *Imprimé en France.*